



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 11/02, C08G 69/46	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/43407 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. September 1999 (02.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01089 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1999 (19.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 08 442.0 27. Februar 1998 (27.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOHRSCHLADT, Ralf [DE/DE]; Sternallee 5, D-68723 Schwetzingen (DE). HILDEBRANDT, Volker [DE/DE]; Am Brunnengarten 23, D-68169 Mannheim (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING POLYAMIDE PARTICLES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON POLYAMIDTEILCHEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for extracting polyamide particles or polymer particles which contain polyamides with aqueous extraction agents. According to the invention, aqueous solutions of amino nitriles and optional additional monomers which form polyamides, or oligomers which form polyamides, or mixtures thereof are used as aqueous extraction agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>In einem Verfahren zur Extraktion von Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen mit wässrigen Extraktionsmitteln werden als wässrige Extraktionsmittel wässrige Lösungen von Aminonitrilen und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren, polyamidbildenden Oligomeren oder deren Gemischen eingesetzt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5 **Verfahren zur Extraktion von Polyamidteilchen**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen mit wäßrigen Extraktionsmitteln.

 Polyamide und insbesondere Polyamid 6 enthalten nach der Polymerisation aufgrund
15 der Ausbildung der chemischen Gleichgewichte in der Polymerschmelze
 niedermolekulare, extrahierbare Bestandteile aus Monomeren und Oligomeren, deren
 Trockenmasse als "Extrakt" bezeichnet wird. Um eine Beeinträchtigung der
 Produktqualität und der Verarbeitungseigenschaften, zum Beispiel während des
 Spritzguß- oder des Extrusionsverfahrens oder während des Verspinnens,
20 auszuschließen, ist eine Abreicherung des Extraktgehaltes notwendig. Üblicherweise
 erfolgt die hierzu erforderliche sogenannte "Extraktion" mit Hilfe von Wasser bei
 erhöhten Temperaturen, wie zum Beispiel in DE-A 2 501 348 beschrieben. Der
 wäßrige Extrakt wird aufkonzentriert und in die Polymerisation zurückgeführt.

25 Um eine ausreichende Extraktionsgüte des Polyamids und insbesondere eine Abreicherung kritischer Oligomere und insbesondere Dimere sicherzustellen, sind oft lange Verweilzeiten in der Extraktionsstufe und somit große Extraktionskolonnen erforderlich, was sowohl die nötigen Investitionen erheblich erhöht als auch die Flexibilität des Verfahrens nachteilig beeinflußt.

30 Eine Extraktion von Polyamidgranulaten mit Hilfe von Caprolactam, wie sie beispielsweise in JP-A-72 26 438 beschrieben wird, ist nachteilig, da Caprolactam ein vergleichsweise teurer Hilfsstoff ist und nicht zwangsläufig als Einsatzstoff zur Verfügung steht.

35

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Extraktion bereitzustellen, das zum einen die Extraktionszeit im Vergleich zur Extraktion mit reinem Wasser verkürzt und die Effizienz der Extraktion verbessert und zum anderen möglichst auf Caprolactam als Extraktionshilfsmittel verzichtet.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Extraktion von Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen mit wäßrigen Extraktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Extraktionsmittel wäßrige Lösungen von Aminonitrilen und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren, polyamidbildenden Oligomeren oder deren Gemischen eingesetzt werden.

10

Die Extraktion wird durchgeführt, indem die Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen, insbesondere das Polymergranulat oder ähnliche Formkörper zunächst mit dem Extraktionsmittel in Kontakt gebracht werden, um damit die unerwünschten niedrigmolekularen Bestandteile aus dem Granulat zu extrahieren. In einem weiteren Schritt wird das Granulat aus dem Extraktionsmittel entfernt und von Resten des Extraktionsmittels beispielsweise durch Spülen mit Wasser befreit. Gewünschtenfalls kann eine weitere Extraktion des Granulats mit oder ohne den Zusatz von Aminonitril oder polyamidbildenden Monomeren oder Oligomeren erfolgen. Je nach gewünschter Spezifikation des Produktes kann durch die Kombination der genannten Schritte in Abhängigkeit von den apparativen Voraussetzungen und den gewählten Parametern wie Extraktionsmittelkonzentration, Granulat/Extraktionsmittelverhältnis, Temperaturen und Verweilzeiten die Extraktionsgüte in weiten Grenzen eingestellt werden.

25

Die erfindungsgemäße Extraktion kann je nach apparativen Gegebenheiten einstufig oder auch mehrstufig durchgeführt werden. Die oben genannten Stufen und deren Abfolge können entweder diskontinuierlich, d.h. in einem Reaktor zeitlich nacheinander, oder kontinuierlich, d.h. in aufeinanderfolgenden Reaktoren zur gleichen Zeit, durchgeführt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, einen Teil der Stufen kontinuierlich und die restliche(n) Stufe(n) diskontinuierlich auszuführen.

30

Bei kontinuierlicher Durchführung der Extraktion kann das Extraktionsmittel das Polymer sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom passieren. Bevorzugt wird die Extraktion im Gegenstrom betrieben, d.h. die Polymerteilchen oder Polyamide enthal-
5 tenden Polymerteilchen und das wäßrige Extraktionsmittel werden im Gegenstrom gefahren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Extraktion in mehreren Stufen durchgeführt, wobei die eingesetzten Extraktionsmittel in den unterschiedlichen Stufen
10 unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Möglich ist beispielsweise eine Vor-extraktion mit einem Extraktionsmittel, das Aminonitril, polyamidbildende Monomere und/oder Oligomere und Wasser enthält, gefolgt von einer Extraktionsstufe, die frei von Aminonitril, Monomeren und/oder Oligomeren ist. Vorteilhaft an dieser Aus-
führungsform ist die Verringerung des Einflusses von Verunreinigungen
15 beziehungsweise die Vermeidung von Granulatoberflächenverunreinigungen durch das Extraktionsmittel. Diese zweistufige Ausführungsform kann vorzugsweise in nur einem Apparat durchgeführt werden.

Dabei wird Polyamidgranulat nach der Polymerisations- und anschließenden Granulier-
20 stufe über einen Transportwasserkreislauf einer kontinuierlichen Extraktionssäule zu-geführt. Das Granulat wird über eine Abscheidevorrichtung (Sieb) vom Transportwasser getrennt und fällt in den Extraktorkopf. Es durchströmt den Extraktionsturm aufgrund der Schwerkraft von oben nach unten und wird auf diesem Weg von niedermolekularen Bestandteilen durch Extraktion befreit. Am Fuß der
25 Extraktionssäule wird kontinuierlich Extraktionslösung oder Wasser zugesetzt, welches die Extraktionssäule im Gegenstrom von unten nach oben durchläuft und sich dabei mit Monomeren und Oligomeren belädt. Die beladene Extraktionslösung wird am Kopf der Säule entnommen und als Extraktwasserablauf abgeführt. Gewünschtenfalls schließt sich eine Extraktwasseraufarbeitung oder eine Rückführung in den Eduktstrom an.

30

Als Extraktionsmittel wird eine wäßrige Lösung von Aminonitrilen und gegebenenfalls

- polyamidbildenden Monomeren und/oder polyamidbildenden Oligomeren eingesetzt. Der Gehalt an Aminonitrilen ist hierbei so gewählt, daß vollständige Mischbarkeit des eingesetzten Extraktionsmittels vorliegt, d.h. im Extraktionsmittel tritt keine
- 5 Entmischung auf. Geeignet ist ein Gehalt an Aminonitrilen, polyamidbildenden Monomeren und polyamidbildenden Oligomeren von insgesamt 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung. Die Konzentration des Aminonitrils beträgt dabei 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nicht-wäßrigen
- 10 Verbindungen. Die Konzentration der polyamidbildenden Monomere beträgt 0 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der nicht-wäßrigen Verbindungen. Die Konzentration der polyamidbildenden Oligomere beträgt 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der nicht-wäßrigen
- 15 Verbindungen. Liegen mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% an weiteren Monomeren und/oder Oligomeren vor, so vermindert sich die Menge an Aminonitrilen entsprechend. Bevorzugt liegen keine weiteren Monomere und/oder Oligomere vor.
- 20 2 mögliche Extraktionskolonnen sind in der Zeichnung in Fig. 1/2 bzw. Fig. 3 dargestellt. Die Kolonne kann auch eine Kombination beider Varianten darstellen.

Kurzbeschreibung der Zeichnung:

- 25 Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform einer Extraktionskolonne für das erfindungsgemäße Verfahren;
- Fig. 2 und 3 zeigen schematische Darstellungen weiterer Ausführungsformen einer Extraktionskolonne für das erfindungsgemäße Verfahren.
- 30 In der Figur 1 ist beispielhaft eine Extraktionskolonne für das erfindungsgemäße Verfahren schematisch dargestellt. Die Extraktionskolonne 1 umfaßt eine erste (obere)

rohrförmige Zone 2 und eine zweite (untere) rohrförmige Zone 3, die durch einen trichterförmigen Abschnitt 14 miteinander verbunden sind. Das Verhältnis der Länge der ersten Zone 2 zu derjenigen der zweiten Zone 3 liegt im allgemeinen im Bereich von 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:2 bis 2:1. Das Verhältnis des Rohrdurchmessers der ersten Zone 2 zu demjenigen der zweiten Zone 3 liegt im allgemeinen im Bereich von 8:1 bis 2:1, vorzugsweise 6:1 bis 3:1.

Das Polyamidgranulat 12 wird von oben in die erste Zone 2 eingetragen, durchläuft diese von oben nach unten und anschließend die rohrförmige zweite Zone 3 und wird dann über die Austragsschnecke 4 in den Transportwasserkreislauf 5 ausgetragen. Frischwasser 6 wird nach Bedarf durch die Austragsschnecke 4 der Extraktionskolonne 1 zugeführt. Beim Durchlaufen der Extraktionskolonne 1 nimmt das Wasser in der zweiten Zone 3 zunächst Monomer auf und vermischt sich dann im unteren Teil der ersten Zone 2 mit dem dort im Kreislauf geführten Extraktionsmittel. Dieses wird im oberen Teil der ersten Zone 2 durch eine Pumpe 7 entnommen, über einen Wärmetauscher 10, durch den die Temperatur im gewünschten Bereich gehalten wird, geführt und über eine Lochplatte 11 im unteren Bereich der ersten Zone 2 wieder zugeführt. Ein Teil des Extraktionsmittels wird an 8 ausgekreist und über 9 wird soviel Aminonitril und über 6 soviel Wasser zugeführt, daß die Aminonitrilkonzentration im Extraktionsmittel im gewünschten Bereich gehalten wird. Die obere Zone 2 kann gegebenenfalls zusätzlich durch Mantelrohre 13 beheizt werden, während die zweite Zone 3 nicht extern erwärmt, aber gegebenenfalls gekühlt werden kann.

Eine weitere Ausführungsform einer für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbaren Extraktionskolonne ist in Fig. 2 gezeigt. Die Extraktionskolonne 1 umfaßt eine erste (obere) Zone 2 und eine zweite (untere) Zone 3. Das Verhältnis der Länge der ersten Zone 2 zu derjenigen der zweiten Zone 3 liegt dabei im allgemeinen im Bereich von 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:2 bis 2:1. Das Verhältnis der Rohrdurchmesser ist wie bei Fig. 1 angegeben. Die Bereiche A und B erstrecken sich über etwa die gleiche Länge.

Die Extraktion verläuft im Prinzip wie bei Fig. 1 beschrieben. Im Unterschied dazu

umfaßt der Extraktionsmittelkreislauf nur den oberen Teil A der ersten Zone 2, d.h. das Extraktionsmittel wird im oberen Bereich der ersten Zone 2 abgezogen und in deren mittleren Bereich über eine zweite Ringdüse 13 wieder zugeführt. Frisches Aminonitril wird bei 9 über eine erste Ringdüse 11, die sich im unteren Bereich der ersten Zone 2 befindet, zugegeben. Ein Teil des Aminonitrils kann auch bei 9 direkt in den Kopfkreislauf geführt werden. Auf diese Weise kann im Extraktor der Aminonitrilgradient gezielt beeinflußt werden. Das Polyamidgranulat 12 wird also zunächst im oberen Bereich A im Kreislauf mit dem Extraktionsmittel und dann im unteren Bereich B mit Aminonitril im Gegenstrom behandelt. Man erhält auf diese Weise ein Polyamid mit besonders geringem Dimergehalt ($< 0,05\%$).

In der Figur 3 ist beispielhaft eine Extraktionskolonne für das erfindungsgemäße Verfahren schematisch dargestellt. Die Extraktionskolonne 1 umfaßt eine erste (obere) Zone 2 und eine zweite (untere) rohrförmige Zone 3. Das Verhältnis der Länge der ersten Zone 2 zu derjenigen der zweiten Zone 3 liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05:1 bis 1:1, vorzugsweise von 0,1:1 bis 0,3:1. Das Polyamidgranulat 4 wird von oben in die erste Zone 2 eingetragen, durchläuft diese von oben nach unten und anschließend die rohrförmige zweite Zone 3 und wird dann über die Austragsschnecke 5 in den Transportwasserkreislauf 6 ausgetragen. Wasser 7 wird durch die Austragsschnecke 5 und über eine Ringdüse im Fuß des Extraktors von unten der Extraktionskolonne 1 zugeführt. Beim Durchlaufen der Extraktionskolonne 1 nimmt es in der zweiten Zone 3 zunächst Aminonitril auf und vermischt sich dann im unteren Teil der ersten Zone 2 mit dem dort im Kreislauf geführten Extraktionsmittel. Dieses wird im oberen Teil der ersten Zone 2 durch eine Pumpe 8 entnommen, in dem Filter 9 filtriert, über einen Wärmetauscher 10, durch den die Temperatur im gewünschten Bereich gehalten wird, geführt und über eine Ringdüse oder Lochplatte 11 im unteren Bereich der ersten Zone 2 wieder zugeführt. Ein Teil des Extraktionsmittels wird an 12 ausgekreist und über 13 wird soviel frisches Aminonitril zugesetzt, daß die Aminonitrilkonzentration im Extraktionsmittel im gewünschten Bereich gehalten wird. Die erste und die zweite Zone werden über die Mantelheizrohre 14 bzw. 15 beheizt. Zwischen der ersten und der zweiten Zone befindet sich eine Verengung des

Strömungsquerschnitts 16, die zusammen mit der im Vergleich zur zweiten Zone 3 höheren Temperatur in der ersten Zone 2 ein Absinken der spezifisch schwereren aminonitril-haltigen Lösung verhindert.

5 Variante 1:

Im oberen Teil der Extraktionssäule wird das Extraktionsmittel im Kreis geführt. Dieser obere Teil der Extraktionszone beträgt 5 bis 90 %, bevorzugt 10 - 50 % und besonders bevorzugt 20 - 40 % des Gesamtvolumens des Extraktors. Das die niedermolekularen Anteile enthaltende Extraktionsmittel wird am Kopf der Säule abgezogen und in einem
10 bestimmten Teil unterhalb des Kopfes über eine Verteilungseinrichtung gleichmäßig über den Querschnitt in die Säule zurückgeführt. Die im Kopf umgewälzte Extraktionsmittelmenge wird dabei so gewählt, daß einerseits ein Temperatur- und Konzentrationsausgleich im Kopf sichergestellt wird und ein intensiver Stoffaustausch an der Phasengrenzfläche der Granulatkörner stattfindet. Es sollte darauf geachtet
15 werden, daß die Strömungsgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung den Wirbelpunkt des Granulats nicht überschreitet. Es wird bevorzugt eine Geschwindigkeit von 2 bis 20 m/h, vorzugsweise 3 - 15 m/h eingestellt. Um dem Aufwirbeln des Granulats entgegenzuwirken, besitzt der Extraktorkopf einen größeren Durchmesser als der untere Rohrteil. Durch einen außerhalb des Extraktionsturmes im Kopfkreislauf befindlichen
20 Wärmetauscher wird die Extraktionstemperatur im Kopf eingestellt und das eintretende Polyamidgranulat auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Temperatur im Extraktorkopf beträgt vorzugsweise 80 bis 140°C, bevorzugt 100 - 130°C. Die Temperatur sollte vorzugsweise so gewählt werden, daß sich das Polymergranulat nicht im Extraktionsmittel löst und der Siedepunkt des Extraktionsmittels nicht überschritten
25 wird.

Durch Zugabe von flüssigem Aminonitril und gegebenenfalls polyamidbildenden Monomeren und/oder Oligomeren mit einer Temperatur von 80 bis 100°C in den Kopfkreislauf kann im oberen Teil der Extraktionszone ein Gehalt an Aminonitril und
30 polyamidbildenden Monomeren bzw. Oligomeren von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 70 Gew.-% eingestellt werden. Diese

Zusammensetzung des Extraktionsmittels ist hier als Mittelwert der Konzentrationen im Kopfteil des Extraktors anzusehen. Es wird dadurch die Abreicherung der niedermolekularen Bestandteile, insbesondere von Monomeren und Oligomeren, aus dem Granulat beschleunigt und gleichzeitig ein niedrigerer Restextraktgehalt im Granulat erzielt.

Bei der Polyamid-6-Extraktion und der Extraktion von Polyamid-6 enthaltenden Polymermischungen wird beispielsweise die Abreicherung von Caprolactam und dessen Oligomeren beschleunigt. Wurde das Polyamid aus Aminonitrilen erhalten, so können diese und deren Oligomere abgereichert werden:

Im Vergleich zu bekannten Verfahren werden nicht Caprolactam oder reines Wasser, sondern eine wäßrige Lösung aus Aminonitrilen und gegebenenfalls polyamidbildenden Monomeren und/oder Oligomeren eingesetzt. Es resultieren daraus Produkte mit geringem Restgehalt an niedermolekularen Bestandteilen, insbesondere an Caprolactam-Dimer.

Variante 2:

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform befindet sich unterhalb des Kopfkreislaufs eine Strömungssperre, die durch eine gezielte Verengung des Strömungsquerschnitts in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel/Granulat-Verhältnis zu einer Erhöhung der Leerrohr-Strömungsgeschwindigkeit der aufsteigenden Flüssigphase führt. Diese Verengung wird durch eine wabenförmige Einschnürung realisiert. Dadurch wird zum einen ein Absinken der spezifisch schwereren wäßrigen Lösung aus dem Kopfteil des Extraktors in den darunterliegenden Rohrteil verhindert. Zum anderen wird durch die Verengung des Strömungsquerschnitts der Kopfteil des Extraktors, in dem aufgrund der Umwälzung eine sehr große Rückvermischung herrscht, wirkungsvoll vom Rohrteil getrennt, in dem aufgrund des Gegenstrom-Konzentrationsprofils eine möglichst niedrige Rückvermischung angestrebt wird.

Dem Absinken der spezifisch schwereren Extraktionslösung aus dem Kopfteil wird

zudem dadurch entgegengewirkt, daß die Zone am Kopf des Extraktionsturmes auf einer um 5 bis 40°C, bevorzugt 10 bis 20°C, höheren Temperatur gehalten wird als die Zone am Boden des Extraktors.

5 Weiterhin wird vorzugsweise die Strömungsgeschwindigkeit des Extraktionsmittels hoch gehalten, indem der Rohrteil möglichst schlank gestaltet wird. Die Leerrohr-Strömungsgeschwindigkeit sollte vorzugsweise 0,2 bis 6 m/h, bevorzugt 1 bis 3 m/h, betragen. Aufgrund der vergleichsweise kurzen Verweilzeit und des somit geringen Extraktvolumens kann der Rohrquerschnitt klein gehalten werden, ohne die Bauhöhe
10 des Extraktionsturmes zu aufwendig und kostspielig werden zu lassen.

Es wurde gefunden, daß bei der erfindungsgemäßen Extraktion ein kleineres Wasser/-Granulat-Verhältnis als bei der Extraktion mit Wasser benötigt wird. Dadurch kann sich
15 gewünschtenfalls die zu verdampfende Wassermenge in der Extraktwasseraufarbeitung verringern, was hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens vorteilhaft sein kann.

Der Granulataustrag aus dem Extraktor kann beispielsweise über Förderschnecken oder Ventile erfolgen. Bevorzugt sind tiefgezogene Einwellenschnecken, die das
20 Granulat kontinuierlich in den Transportwasserkreislauf dosieren. Über die Drehzahl der Schnecke wird die Granulatmenge und dadurch der Granulatstand im Extraktionsturm geregelt. Durch Zugabe geringer Wassermengen in den Transportwasserkreislauf, welche durch die Schnecke hindurch in den Extraktor eintreten, wird in der Schnecke eine Flüssigkeitsströmung entgegen dem austretenden
25 Granulat erzeugt und gleichzeitig auch im Fuß des Extraktors eine Aufwärtsströmung der Flüssigphase zur Vermeidung von Rückvermischung sichergestellt.

Extraktionsmittel

Als Aminonitril können prinzipiell alle Aminonitrile, d.h. Verbindungen, die sowohl
30 mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind ω -Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren

insbesondere ω -Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylrest, oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe einen Alkyl-Spacer mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als ω -Aminoalkylnitril setzt man bevorzugt lineare ω -Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylrest (-CH₂-) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanohexan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyanooctan, 10-Amino-1-cyanononan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril. 6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836,938, DE-A 848,654 oder US 5,151,543.

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Aminonitrile oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren, wie Caprolactam oder das untenstehend näher definierte Gemisch, eingesetzt werden. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das wäßrige Extraktionsmittel zu Beginn der Extraktion im wesentlichen oder vollständig frei von Caprolactam.

Als weitere polyamidbildende Monomere kann man beispielsweise Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure, Diamine wie C₄-C₁₂-Alkyldiamine, insbesondere mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Hexamethyldiamin, Tetramethyldiamin oder Octamethyldiamin, ferner m-Xylyldiamin, Bis-(4-aminophenyl)methan, Bis-(4-aminophenyl)-propan-2,2 oder Bis-(4-aminocyclohexyl)methan, sowie Mischungen von Dicarbonsäuren und Diaminen jeweils für sich in beliebigen Kombinationen, im Verhältnis zueinander jedoch vorteilhaft im äquivalenten Verhältnis einsetzen. Des weiteren ist es auch möglich, Salze aus den

genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, wie Hexamethyldiammoniumadipat, Hexamethyldiammoniumterephthalat oder Tetramethyldiammoniumadipat, Hexamethyldiammoniumterephthalat, insbesondere aber das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, Hexamethyldiammoniumadipat, (sogenanntes AH-Salz).

Als Dicarbonsäuren kann man aliphatische C₄-C₁₀- α,ω -Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatische C₈-C₁₂-Dicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

Als α,ω -Diamin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann man Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Heptamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin und Decamethyldiamin, bevorzugt Hexamethyldiamin, einsetzen.

Als α,ω -C₂-C₁₂-Dinitril setzt man bevorzugt aliphatische Dinitrile, wie 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitril), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyannonan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitril, ein.

Gewünschtentalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkylen- oder Arylen- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden.

Als α,ω -C₅-C₁₂-Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, einsetzen.

Vorzugsweise können dem Extraktionsmittel als polyamidbildende Monomere neben Aminocapronitril gewünschtenfalls Caprolactam und/oder Hexamethylen-

diammoniumadipat ("AH-Salz") zugesetzt werden.

Die vorstehenden Verbindungen können auch als Gemische eingesetzt werden.

5 Die Extraktion von Polyamidgranulaten mit Hilfe von Caprolactam, wie beispielsweise in JP-A-72 26438 beschrieben, ist z.B. bei der Herstellung von Polyamid 6 aus Aminocapronitril nicht sinnvoll, da Caprolactam in diesem Fall kein Einsatzstoff ist und folglich nicht zwangsläufig zur Verfügung steht. Für derartig hergestellte Polyamide ist die erfindungsgemäße Extraktion mit Aminocapronitril und gewünschtenfalls einem
10 geringen Anteil an Caprolactam bevorzugt. Das erhaltene Extraktwasser kann direkt oder nach nur geringfügiger Aufkonzentrierung in den Eduktstrom zurückgeführt werden.

Wird Polycaprolactam extrahiert, so besitzt das die Extraktionsstufe verlassende
15 Granulat einen Restgehalt an niedermolekularen Bestandteilen von weniger als 1,5 %, bevorzugt weniger als 1,0 %, und besonders bevorzugt weniger als 0,4 %.

Zusätzlich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Extraktion durch Zugabe von Aminocapronitril zu einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute und damit gewünschtenfalls zu
20 einer Verkürzung der Extraktionszeit führen kann.

Der bei Spinnanwendungen unerwünschte Gehalt an Caprolactam-Dimeren kann durch die Extraktion signifikant abgesenkt werden.

25 Es ist möglich, die erfindungsgemäße Extraktion mit nachfolgender Wäsche des Granulates in nur einem Apparat durchzuführen. Dazu ist eine geeignete Reaktorgeometrie (Kopf-, Rohrteil) mit zusätzlicher Strömungssperre und optimale Strömungsgeschwindigkeit mit Temperaturprofil entlang der Extraktionskolonne vorteilhaft.

30

Das beschriebene Verfahren kann zu einem günstigeren Wasser/Granulat-Verhältnis

($\leq 0,8$) als bei der Extraktion mit Wasser führen und dadurch eine Kostenersparnis bewirken.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

5

Beispiele

Beispiel 1:

10 Das für die Versuche eingesetzte unextrahierte Polyamid 6-Granulat besitzt eine zylindrische Form mit den Abmessungen von Durchmesser ca. 3 mm und Höhe ca. 2 mm. Der Caprolactamgehalt beträgt 7,8 %, der Dimergehalt 1,1 %, wobei der Restextraktgehalt insgesamt 11,2 %, bezogen auf das Granulat, beträgt.

15

Versuchsdurchführung:

100 g Granulat werden mit 1000 ml 20%iger Aminocapronitrillösung bei 95°C gerührt. Über einen Zeitraum von 4 Stunden werden Proben aus dem Kolben entnommen. Das Granulat wird über eine Glasfritte abfiltriert und das Extraktionsmittel zurück in den
20 Kolben gegeben. Anschließend wird das Granulat zweifach mit je 20 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum 16 Stunden getrocknet.

Das so erhaltene Granulat wird einer Restextraktbestimmung unterzogen. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

25

Tabelle 1: Extraktionsversuch mit 20%iger ACN-Lösung

Extraktionsdauer [min]	Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen bezogen auf die Gesamtmasse Polymer [Gew.-%]		
	Monomeres Caprolactam	Dimeres Caprolactam	Trimeres Caprolactam
10	5,79	1,03	0,41
30	3,50	0,67	0,33
60	2,51	0,63	0,16
120	0,94	0,42	0,21
240	0,43	0,32	0,11

5 Vergleichsbeispiel V:

100 g Granulat werden mit 1000 ml Wasser bei 95°C gerührt. Über einen Zeitraum von 4 Stunden werden Proben aus dem Kolben entnommen. Das Granulat wird über eine Glasfritte abfiltriert und das Extraktionsmittel in den Kolben zurückgegeben. Anschließend wird das Granulat zweifach mit je 20 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum 16 Stunden getrocknet.

Das so erhaltene Granulat wird einer Restextraktbestimmung unterzogen. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Extraktionsversuch mit Wasser

Extraktionsdauer	Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen bezogen auf die Gesamtmasse Polymer [Gew.-%]		
	Monomeres Caprolactam	Dimeres Caprolactam	Trimeres Caprolactam
[min]			
10	5,76	1,07	0,43
30	4,23	0,81	0,20
60	3,00	0,78	0,31
120	1,54	0,62	0,15
240	0,73	0,52	0,21 —

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Extraktion von Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen mit wäßrigen Extraktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Extraktionsmittel wäßrige Lösungen von Aminonitrilen und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren, polyamidbildenden Oligomeren oder deren Gemischen eingesetzt werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an polyamidbildenden Monomeren, Oligomeren oder deren Gemischen im wäßrigen Extraktionsmittel insgesamt 5 bis 95 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des wäßrigen Extraktionsmittels.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Aminonitrilen, bezogen auf das Gesamtgewicht der polyamidbildenden Monomere, Oligomere oder deren Gemische, 1 bis 100 Gew.-% beträgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminonitrile ω -Aminonitrile eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als ω -Aminonitrile ω -Aminoalkylnitrile eingesetzt werden.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Extraktionsmittel als weitere polyamidbildende Monomere Dicarbonsäuren, Diamine oder Salze aus diesen, Dinitrile, Aminosäuren, Lactame oder deren Gemische enthält.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die

Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen durch Polymerisation von Aminonitrilen erhalten wurden.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion kontinuierlich durchgeführt wird und die Polyamidteilchen oder Polyamide enthaltenden Polymerteilchen und das wäßrige Extraktionsmittel im Gegenstrom gefahren werden.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion in einer in zwei Zonen unterteilte Extraktionskolonne durchgeführt wird, wobei in der ersten Zone eine Extraktion mit dem wäßrigen Extraktionsmittel im Kreislauf und danach in der zweiten Zone eine Extraktion mit Wasser im Gegenstrom durchgeführt wird.

FIG.1

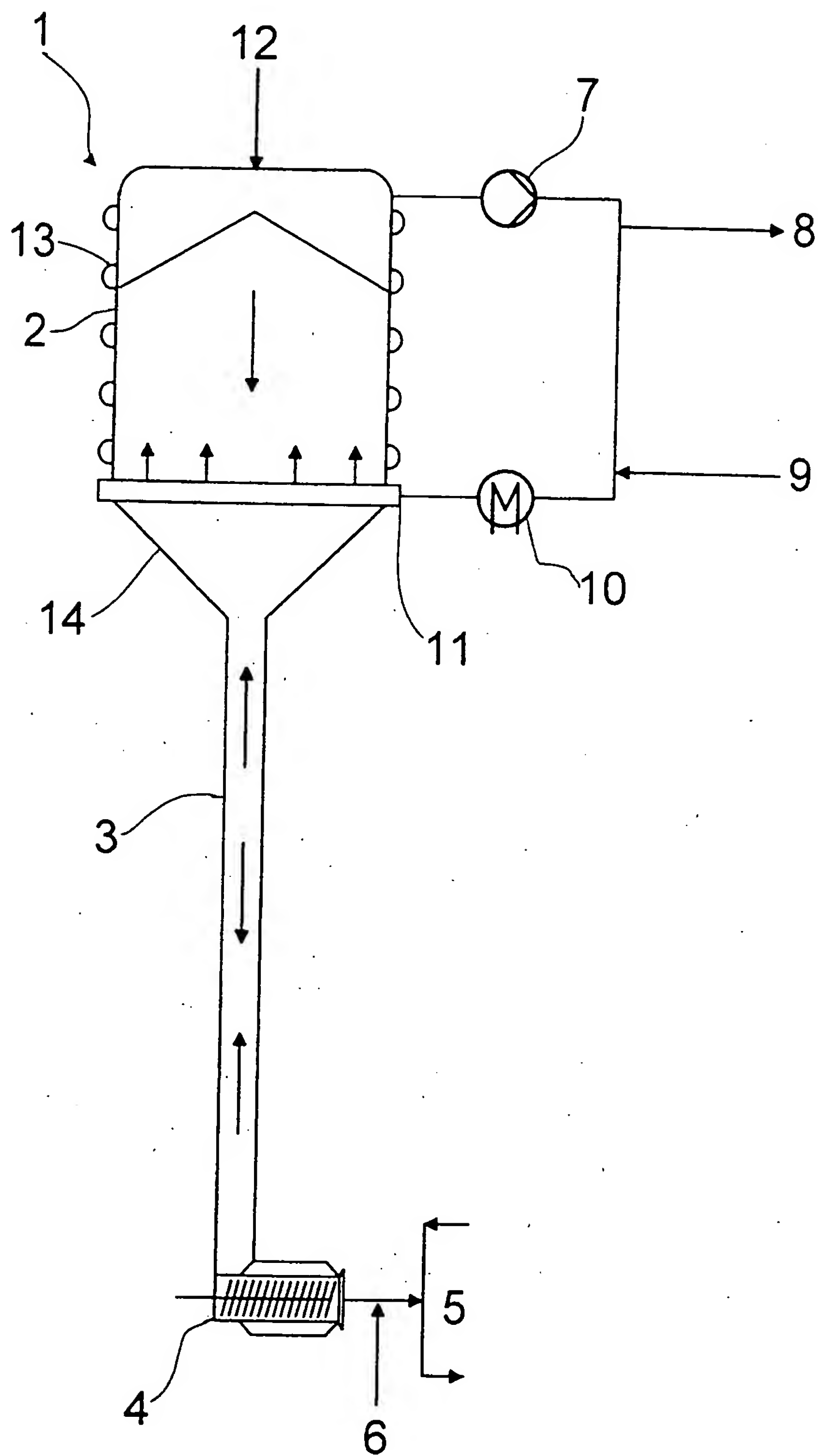
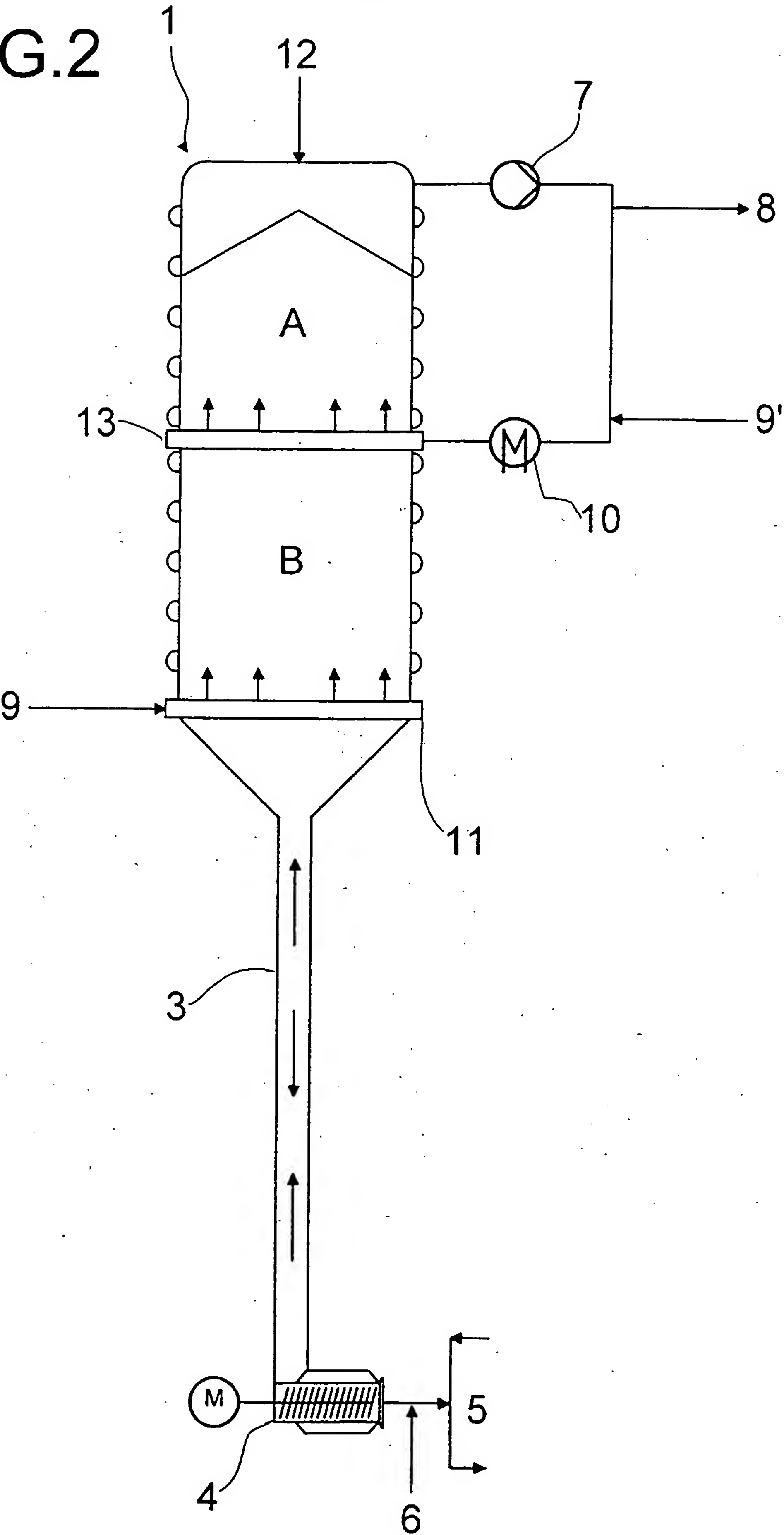
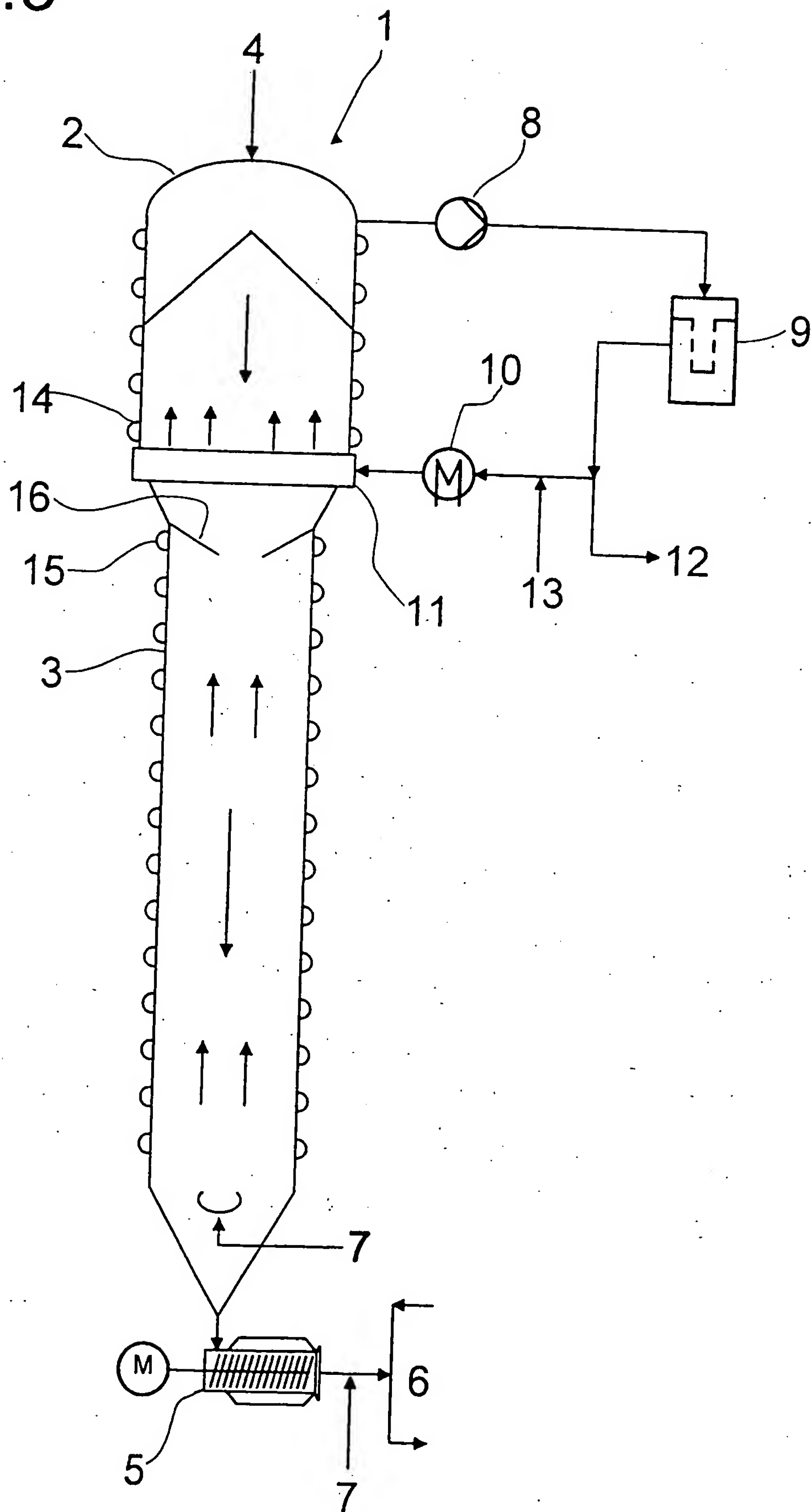


FIG.2



3/3

FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D11/02 C08G69/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 24 616 A (BAYER AG) 26 January 1995 see claims; examples ---	1-9
A	DD 289 471 A (VEB CHEMIEANLAGENBAU ERFURT-RUDISLEBEN) 2 May 1991 see claims; examples ---	1-9
A	DE 195 05 150 A (BAYER AG) 22 August 1996 see claims; examples ---	1-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9511 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 95-078098 XP002106473 & JP 07 003015 A (TOYOCO), 6 January 1995 see abstract --- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 1999

Date of mailing of the international search report

29/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01089

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 35 34 817 A (DAVY MCKEE AG) 2 April 1987 see page 4, line 62 - line 63 see page 7, line 65 ----	1-9
A	EP 0 308 774 A (BAYER AG) 29 March 1989 see claims -----	1,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4324616 A	26-01-1995	BE 1008569 A JP 7097443 A NL 9401204 A	04-06-1996 11-04-1995 16-02-1995
DD 289471 A	02-05-1991	NONE	
DE 19505150 A	22-08-1996	NONE	
DE 3534817 A	02-04-1987	NONE	
EP 0308774 A	29-03-1989	DE 3732170 C DE 3885558 D JP 2091123 A JP 2539008 B US 4978743 A	16-02-1989 16-12-1993 30-03-1990 02-10-1996 18-12-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01D11/02 C08G69/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 24 616 A (BAYER AG) 26. Januar 1995 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	DD 289 471 A (VEB CHEMIEANLAGENBAU ERFURT-RUDISLEBEN) 2. Mai 1991 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	DE 195 05 150 A (BAYER AG) 22. August 1996 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9511 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 95-078098 XP002106473 & JP 07 003015 A (TOYOB0), 6. Januar 1995 siehe Zusammenfassung --- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 35 34 817 A (DAVY MCKEE AG) 2. April 1987 siehe Seite 4, Zeile 62 - Zeile 63 siehe Seite 7, Zeile 65 -----	1-9
A	EP 0 308 774 A (BAYER AG) 29. März 1989 siehe Ansprüche -----	1,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4324616 A	26-01-1995	BE 1008569 A JP 7097443 A NL 9401204 A	04-06-1996 11-04-1995 16-02-1995
DD 289471 A	02-05-1991	KEINE	
DE 19505150 A	22-08-1996	KEINE	
DE 3534817 A	02-04-1987	KEINE	
EP 0308774 A	29-03-1989	DE 3732170 C DE 3885558 D JP 2091123 A JP 2539008 B US 4978743 A	16-02-1989 16-12-1993 30-03-1990 02-10-1996 18-12-1990